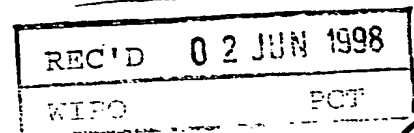


Helsinki 29.04.98

PCT/FI 98 / 003 29

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

NESTE OY  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

971548

Tekemispäivä  
Filing date

11.04.97

Kansainvälinen luokka  
International class

C 10M

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät kompleksierit"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

*Satu Vasenius*  
Satu Vasenius  
jaostopäällikkö

PRIORITY DOCUMENT

Maksu 230,- mk  
Fee 230,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

## Fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät kompleksierit

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 mukaista jäähdytysnestekoostumusta. Tällainen koostumus sisältää yleensä kloorittoman fluorihilivetyypohjaisen jäähdytysaineen  
5 sekä siihen sekoittuneen, polyolieripohjaisen voiteluaineen,

Polyolierityyppisten voiteluaineiden kehitys on viime aikoina ollut nopeaa, mikä johtuu useilla sovellutusaloilla tapahtuvasta kehityksestä. Näitä tuotteita voidaan käyttää sellaise-  
10 naan perusvoiteluaineena esimerkiksi lentokone- ja kaasuturbiinimootoreissa tai seoksena hilivetyypohjaisten voiteluaineiden kanssa, biohajoavina hydraaliöljyinä, kompressoriljyinä, metallien työstö-öljyinä sekä erityisesti fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa liukoise-  
na voiteluainekomponenttina jäähdytyskompressoreissa niiden suotuisien liukoisuus-  
ominaisuuksien ja hyvän teknisen stabilisuuden johdosta.

15 Jäähdytysnesteiden kanssa on ehdotettu käytettäväksi yleisesti mm. neopentyyliglykolin ja pentaerytritolin estereitä. Vaikka näillä tunnetuilla estereillä on periaatteessa hyvät voitelu-  
aineominaisuudet, niiden liukoisuus kloorittomaan fluorihilivetyihin on useimmiten vain tyydyttävä. Tästä syystä ne eivät toimi riittävän hyvin juuri fluorattuja hilivetyjä sisältävis-  
sä jäähdytysnestekoostumuksissa.

20 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuihin ratkaisuihin liittyvät epä-  
kohdat ja saada aikaan uudenlaisia polyolipohjaisia estereitä, joita voidaan käyttää etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa voiteluaineina.

25 Keksintö perustuu siihen havaintoon, että kemiallisesti ja teknisesti stabiilien diolien kompleksierit toimivat erinomaisina voiteluaineina fluorattuja jäähdytysnesteitä sisältä-  
vissä jäähdytysainekoostumuksissa. Kyseisillä estereillä on hyvät voiteluaineominaisuudet ja ne myös liukenevat hyvin tai erittäin hyvin fluorattuihin jäähdytysnesteisiin. Etenkin  
voiteluaineina käytetään kompleksieriteitä, jotka on valmistettu neopentyyliglykolista, 2-  
30 etyyli-1,3-heksandiolista tai 1,4-dimetylioli-sylkoheksaanista yksiarvoisen ja kaksiarvoisen karboksyylihapon seoksesta.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle jäähdytysainekoostumukselle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Sen lisäksi, että kompleksiestereillä on  
5 hyvät voiteluaineominaisuudet ja hyvä liukoisuus jäähdytysnesteinä käytettyihin HFC-yhdisteisiin, ne ovat myös taloudellisesti edullisia, koska niiden diolikomponentit voidaan tuottaa okso-prosessilla (hydroformulointi). Lisäksi öljyjen ominaisuuksia voidaan helposti modifioida käyttökohteen mukaan vaihtelemalla joko esteriin sisältyvää polyolia tai, jos  
10 käytetään useampaa polyolia, polyolien suhdetta, esteröivää karboksyylihappoa ja/tai esteröivien karboksyylihappojen keskinäistä suhdetta. Käyttämällä haaroittuneita hiiliveytyjä voidaan liukoisuutta parantaa ja käyttämällä kaksiarvoisia happoja voidaan viskositeettia nostaa.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen  
15 ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

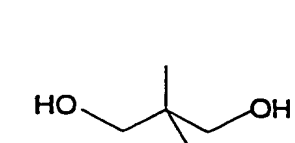
Esillä olevat esterit käsittävät kemiallisesti ja teknisesti stabiilin diolin esterit, joissa ainakin osa esteröivistä karboksyylihapoista on kaksiarvoisia. Tavallisesti näiden happojen molemmat karboksyyliyryhmät reagoivat alkoholien kanssa, jolloin saadaan oligomeerisiä  
20 esteriyhdisteitä, jotka sisältävät kaksi alkoholitähdettä ja yhden karboksyylihappotähteen. Kompleksiestereihin luetaan myös ne esterit, joiden karboksyylihappotähteen muodostaa hydroksihapot, joissa on läsnä sekä hydroksyyliyryhmä että karboksyylihapporyhmä. Karboksyyliyryhmä reagoi tällöin esim. polyolin kanssa ja hydroksyyliyryhmä jonkin toisen karboksyylihapon karboksyyliyryhmän kanssa.

25 "Polyoli" tarkoittaa yhdistettä, jossa on ainakin kaksi hydroksyyliyryhmää. Keksinnön mukaan NPG, ETHD tai CHDM voidaan esteröidä yhdessä toisten seoksissa tai jonkin toisen polyolin kanssa, joista viimeksi mainituista esimerkkeinä voidaan mainita HPHP (hydroksipivalyylihydroksipivalaatti), TMP (trimetylolipropaani), TME (trimetyloliettaani),  
30 PE (pentaerytritoli) ja TMPD (2,2,4-trimetylpentadioli).

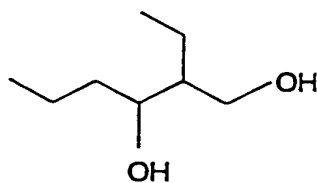
Keksinnön mukaisissa "kemiallisesti ja teknisesti stabiileissa" polyolien 2-hiilessä ei ole

vetyä tai vety on steerisesti vahvastynyt estyneitä. Esimerkkeinä näistä yhdisteistä mainitakoon NPG, ETHD ja CHDM. Kyseisten yhdisteiden kaavat ovat:

5

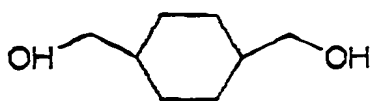


NEOPENTYLGLYCOL  
NPG



2-ETHYL-1,3-HEXANEDIOL  
ETHD

10



1,4-DIMETHYL CYCLOHEXANE  
CHDM

15

Kuten kaavioista käy ilmi, kemiallisesti ja teknisesti stabiileiden esterien 2-hiilessä ei ole lainkaan vetyatomia tai siinä on vain yksi vetyatomi. Viimeksi mainitussa tapauksessa 2-hiileen liittyy kuitenkin isohko ryhmä, joka tekee vedystä steerisesti estyneen, eikä yhdiste helposti hydrolysoidu.

20

Mikäli esterin dioli- tai polyolitähde sisältää kahden erilaisen diolin seoksen, ensimmäisen diolin moolisuhde mahdollisesti läsnä olevaan toiseen polyoliin on 5 : 95...100 : 0. Edullisesti keksinnön mukaisissa esteriseoksissa ensimmäinen dioli muodostaa suurimman osan esterien polyolitähteestä, erityisen edullisesti sen osuus on 0,5...1.

25

NPG, ETHD ja CHDM tai NPG:n, ETHD:n ja CHDM:n ja jonkin toisen polyolin seos esteröidään lineaarisella tai haaroittuneella  $C_4 - C_{18}$  karboksyylihapolla tai tämän anhydridillä. Esimerkkeinä alifaattisista, lineaarisista tai haaroittuneista, tyydytetyistä tai tyydyttämättömistä  $C_4 - C_{18}$ -karboksyylihapoista, joita voidaan käyttää esterien valmistukseen, voidaan mainita seuraavat:

30

- tyydytetyt, lineaariset  $C_4 - C_{18}$ -karboksyylihapot, butaanihappo (voihappo), pentaanihappo (valeriaanahappo), heksaanihappo (kapronihappo), heptaanihappo, oktaanihappo (kapryylihappo), dekaanihappo (kapriinihappo), dodekaanihappo (lau-

riinihappo) ja heksadekaanihappo (palmitiinihappo) sekä näiden seokset,

- tyydytetyt, haaroittuneet  $C_4$ - $C_{16}$ -karboksyylihapot: isobutaanihappo, 2-etyyliheksaanihappo, iso-nonaanihappo ja 3,5,5-trimetyyliheksaanihappo;
- tyydyttämättömät, lineaariset  $C_4$ - $C_{18}$ -karboksyylihapot: 3-buteeni- (vinyyli-)
- tyydyttämättömät, haaroittuneet  $C_4$ - $C_{18}$ -karboksyylihapot.

5

Sekaestereissä eri lineaaristen ja haaroittuneiden karboksyylihappojen suhteet voivat vaihdella laajalla alueella. Tyypillisesti lineaarista (lineaarisia) karboksyylihappoja on 1 - 100 mol-% karboksyylihappojen määrästä, edullisesti noin 10 - 90 mol-%. Haaroittuneita karboksyylihappoja on vastaavasti 99 - 1 mol-%, edullisesti noin 90 - 10 mol-%. Etenkin on mahdollista valmistaa polyoliestereitä, jotka sisältävät 10...50 mol-% ainakin yhtä lineaarista karboksyylihappoa ja 90 - 50 mol-% haaroittunutta karboksyylihappoa.

10

15

Esteröivistä hydroksihapoista voidaan mainita seuraavat: hydroksipivaalihappo (HPAA), maitohappo, sitruunahappo ja dimetylolipropionihappo (DMPA).

Edellisten lisäksi esteröivänä karboksyylihappona käytetään kaksiemäksistä karboksyylihappoa, kuten oksalihappo, malonihappo, dimetyylimalonihappo, meripihkahappo, glutariihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, suberiinihappo tai atselaniinihappo. Voidaan myös käyttää syklistä anhydridiä, kuten meripihkahappoanhydridiä tai sen alkyylijohdannaisesta, tai trimellititiinianhydridistä. Myös aromaattiset anhydrit, kuten ftaalihappoanhydridi, ovat pienissä määrissä mahdollisia.

20

25

Polyolien esteröintiaste on 50 - 100 %, edullisesti mahdollisimman korkea, ainakin noin 90 %. Estereissä yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen suhde on 50 : 50...95 : 5.

30

Teknisesti ja kemiallisesti stabiilista kompleksiestereistä voidaan valmistaa jäähdytysnestekoostumuksia. Nämä sisältävät jäähdytysaineena kloorittoman fluorihiiilivedyn. Esimerkkeinä koostumusten hiilivetykomponentista mainittakoon seuraavat: fluorihiiilivety 134 (1,1,2,2-tetrafluorietaani), fluorihiiilivety 134a, fluorihiiilivety 143 (1,1,2-trifluorietaani), fluorihiiilivety 143a (1,1,1-trifluorietaani), fluorihiiilivety 152 (1,2-difluorietaani) tai

fluorihiiilivety 152a (1,1-difluorietaani). Näistä yhdisteistä fluorihiiilivetyä 134a pidetään yleensä edullisena. Fluorihiiilivetyjen seoksia voidaan myös käyttää. Näistä esimerkkeinä mainittakoon fluorihiiilivetyseos 407 (hiiilivetyjen 32, 125 ja 134a seos) ja fluorihiiilivetyseos 410 (hiiilivetyjen 32 ja 125 seos).

5

Käyttökohteen mukaan esteriltä vaadittava ISO-standardin mukainen viskositeetti vaihtelee välillä 5 ja 200 cSt (40 °C). Alhaisia (5 - 10) ja keskisuuria (22 - 32) viskositeetteja tarvitaan esim. jääkaapeissa ja muissa pienehköissä jäähdytyslaitteissa. Korkean viskositeetin (46 - 68) sovelluksia tarvitaan esim. ilmastoinnin jäähdytyslaitteissa ja erittäin korkeaa viskositeettiä tarvitaan suurissa laitteistoissa.

10

Kuten alussa jo todettiin, voidaan valmistettavien esterien viskositeetti saada halutuksi valitsemalla sopivasti esteröivät karboksyylihappokomponentit ja/tai lisäämällä jotain toista polyolia NPG:n, ETHD:n tai CHDM:n sekaan. Niinpä tavanomaisilla lineaarisilla ja haaroittuneilla karboksyylihapoilla ( $C_4 - C_{12}$ ) ja esim. adipiinihapolla saadaan estereitä, joiden viskositeetit ovat noin 5 - 90 cSt 40 °C:ssa. Viskositeetti-indeksit ovat noin 100 ja jähmepisteet alle -40 °C. Niiden liuokoisuus fluorattuihin jäähdytysnesteisiin on useimmiten erinomainen. Ne sopivat sekä pienehköihin jäähdytyslaitteisiin että ilmastointilaitteistoihin. Käyttämällä lineaarisia hiiilivetyjä yhdessä kaksiarvoisten happojen kanssa saadaan yleensä alempia viskositeettiarvoja kuin yhdistämällä haaroittuneet hiiilivedyt ja kaksiarvoiset hapot.

15

20

Esimerkkeinä erityisen edullisista estereistä voidaan mainita seuraavat:

25

NPG:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 50 - 95 mol-% lineaarista tai haaroittunutta karboksyylihappoa ja 5 - 50 mol-% kaksiarvoista karboksyylihappoa;

ETHD:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 1 - 40 mol-% kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 60 - 99 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksyylihappoa; sekä

30

CHDM:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 4 - 30 mol-% kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 96 - 70 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksyylihappoa.

Jäähdytysnestekoostumuksissa voidaan käyttää tavanomaisia lisäaineita, kuten seuraavia:

antioksidantit, kulumisenestoaineet, detergentit, vaahdonestoaineet ja korroosionsuojaineet.

Sopivista antioksidanteista voidaan mainita fenolit, kuten 2,6-di-t-butyyl-4-metyylifenoli ja 4,4'-metyleen-bis(2,6-di-t-butyylifenoli); aromaattiset amiinit, kuten p,p-dioktyylifenyyliamiini, mono-oktyylidifenyyliamiini, fenotiatsiini, 3,7-dioktyylifenotiatsiini, fenyyli-1-naftyyliamiini, fenyyli-2-naftyyliamiini, alkyylifenyyli-1-naftalamiinit ja alkyylifenyyli-2-naftalamiinit, sekä rikki-pitoiset yhdisteet, kuten ditiofosfaatit, fosfiitit, sulfidit ja ditiometallisuolat, kuten bentsotiatzoli, tina-dialkyyliditiofosfaatit ja sinkki-diaryyliditiofosfaatit.

Sopivia kulumisenestoaineista ovat esim. fosfaatit, fosfaattierit, fosfiitit, tiofosfiitit, kuten sinkki-dialkyyliditiofosfaatit, sinkki-diaryyliditiofosfaatit, trikresyylifosfaatit, klooratut vahat, faktisoidut rasvat ja olefiinit, kuten tiopropionihaptoesterit, dialkyylisulfidit, dibentsyylisulfidit, dialkyylipolysulfidit, alkyylimerkaptaanit, dibentsentiofeenit ja 2,2'-ditiobis(netsotiatzoli); orgaaniset lyijy-yhdisteet, rasvahapot, molybdeenikompleksit, kuten molybdeenidisulfidi, halogeenisubstituoidut orgaaniset piiyhdisteet, boraatit ja halogeenisubstituoidut fosforiyhdisteet.

Esimerkkeinä sopivista detergenteistä mainittakoon sulfonaatit, aromaattiset sulfonihapot, jotka on substituoitu alkyyleillä, joilla on pitkä ketju, fosfonaatit, tiofosfonaatit, fenolaatit, alkyylifenolien metallisuolat sekä alkyylisulfidit.

Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikoniöljyt, esim. dimetyylipolysiloksaanit, ja organosilikaatit, kuten dietyylisilikaatit.

Korroosionestoaineiden esimerkkejä ovat orgaaniset hapot, amiinit, fosfaatit, alkoholit, sulfonaatit ja fosfiitit.

Keksinnön mukaiset esterit valmistetaan tavanomaisella esteröintireaktiolla, jossa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan happoseoksen kanssa. Keksinnön kannalta sopivia esteröintikatalyytteja ovat erilaiset hapot, kuten rikkihappo, suolahappo, p-tolueenisulfonihappo, butyyli-tinaatti, tinaoksidi jne. Erityisen sopivaksi keksinnön kannalta on osoit-

tautunut tinaoksidi-katalyytti.

Reaktiovaiheessa polyoli saatetaan reagoimaan happokomponenttien kanssa käyttämällä happoylimäärää (0 - 10 mooli-%), edullisesti noin 0,1 - 5 mooli-%, erityisen edullisesti noin 1 mooli-%. Reaktiolämpötila on 150 - 230 °C, edullisesti 170 - 220 °C ja erityisen edullisesti noin 190 - 210 °C.

Esteröinti voidaan suorittaa panos- tai puolipanosreaktiolla esimerkiksi siten, että loput haposta lisätään myöhemmin. Tyypillisimmillään esteröinti suoritetaan sulatilassa, mutta hiilivetytyyppisen väliaineen, kuten tolueenin tai ksyleenin, käyttö on mahdollista. Tuote neutraloidaan ja pestään. Esterituotteen puhtausaste on edullisesti yli 85 %, etenkin yli 90 % ja esterin happoluku on sopivimmin alle 0,1 mg KOH/g.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Ne eivät kuitenkaan rajoita keksinnön suojapiiriä.

### **Esimerkki 1**

#### **Esterien liukoisuuden määrittäminen**

Liukoisuus fluorattuihin hiilivetyihin määritetään seuraavasti: 1 ml testattavaa esterä mitataan koeputkeen ja suljetaan korkki. Koeputki asetetaan kylmähauteeseen -30 °C:n lämpötilaan. Kun koeputken ja esterin lämpötila on asettunut -30 °C (noin 5 minuutin kuluttua), fluorattua jäähdytysainetta, kuten R-134a, lisätään siten, että seoksen kokonaistilavuus on 10 ml.

Esteri-kylmäaineseoksen annetaan seistä hauteessa -30 °C:n lämpötilassa mahdollisesti välillä kevyesti sekoittaen. Noin 15 minuutin kuluttua seosta tarkastellaan silmämääräisesti ja havainnoidaan, onko seos yhdessä vai kahdessa faasissa. Mikäli esterä ja jäähdytys muodostavat yhden faasin, esterä liukenee täysin jäähdytysaineeseen. Mikäli seoksessa on kaksi faasia, esterä on joko osittain tai täysin liukenematon jäähdytysaineeseen.



**Esimerkki 2****NPG:n, heksaanihapon ja adipiinihapon kompleksiesteri**

5 Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: NPG 35,0 g, heksaanihappo 71,2 g ja adipiinihappo 4,8 g. Katalyyttinä käytettiin 0,17 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoittaen ja typettäen reaktioseosta noin 200 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnissa.

10 Reaktioseoksesta neutraloitiin happo-ylimäärät 2,8 g:lla kiinteää natriumkarbonaattia. Neutralointi suoritettiin 200 °C:ssa ja se kesti 5 tuntia. Natriumkarbonaatti ja tinaoksidi poistettiin tuotteesta suodattamalla. Lopuksi tuote kuivattiin natriumsulfaattilla ja suodatettiin.

15 Muita estereitä valmistettiin NPG:stä, ETHD:stä, CHDM:stä sekä isobutaanihaposta, pentaanihaposta, heksaanihaposta, 2-etyyliheksaanihaposta, lauriinihaposta ja adipiinihaposta vastaavalla tavalla. Tulokset on kerätty taulukkoon 1

**Taulukko 1. Kompleksiesterit**

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ (cSt)	$\eta_{100^\circ\text{C}}$ (cSt)	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han
1	NPG (100)	C5 (95) AA (5)	6,2	2,0	118	-72	Erinomainen
2	NPG (100)	C5 (93) AA (7)	7,2	2,3	141	-69	Erinomainen
3	NPG (100)	Ci-4 (82) AA (18)	11,7	3,1	125	-60	Erinomainen
4	NPG (100)	C12 (23) Ci-4 (59) AA(18)	17,1	4,1	152	-36	Erinomainen
5	NGP (100)	C8 (95) AA (5)	9,9	2,8	137	-	Hyvä
6	NPG (100)	C6 (95) AA (5)	6,4	2,0	10,	-72	Erinomainen

7	ETHD (100)	Ci-4 (86) AA (14)	12,7	2,9	56	-58	Erinomainen
o	ETHD (100)	Ci-4 (82) AA (18)	14,9	3,3	77	-58	Erinomainen
9	ETHD (100)	Ci-4 (67) AA (33)	85,8	10,7	108	-44	Erinomainen
10	CHDM (100)	2-EHA (100)	21,7	4,0	61	-54	Erinomainen

5

AA= Adipiinihappo

Ci-4 = Isobutaanihappo

C5 = Pentaanihappo

10

C6 = Heksaanihappo

2-EHA = 2-Etyyliheksaanihappo

C12 = Lauriinihappo

**Patenttivaatimukset:**

1. Jäähdytysaineseos, joka sisältää jäähdytysaineen, joka käsittää fluorihiilivedyn, sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteripohjaisen voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että polyoliesteripohjainen voiteluaine käsittää diolin, jonka 2-hiilessä ei ole vetyä tai jonka 2-hiilessä oleva vety on vahvasti steerisesti estynyt, joka dioli on esteröitynyt yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihapojen seoksen kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että dioli on kemiallisesti ja teknisesti stabiili.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että dioli on neopentyyliglykoli, 2-etyyli-1,3-heksendioli tai 1,4-dimetylioli-sykloheksaani.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että voiteluaine sisältää ainakin yhden toisen polyolin esterin.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että voiteluaineen toisen polyoliesterin polyolitähde on peräisin 2-etyyli-1,3-propandiolista, neopentyyliglykolista, hydroksipivalyylhydroksipivalaattista, 2-etyyli-1,3-heksandiolista, trimetylolipropaanista, trimetyliolietaanista, pentaerytritolistä tai 2,2,4-trimetylpentadiolistä.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että esterin yksiarvoinen karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisista tai haaroittuneista  $C_4...C_{18}$ -karboksyylihapoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että kaksiarvoinen karboksyylihappotähde on peräisin oksalihaposta, malonihaposta, dimetyylimalonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, pimeliinihaposta, suberiinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä kuten meripihkahappoanhydridistä tai sen alkyyl johdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen moolisuhde seoksessa on 50 : 50...95 : 5.

5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että fluorattu hiilivetyypohjainen jäähdytysneste on fluorihiilivety 134, fluorihiilivety 134a, fluorihiilivety 143, fluorihiilivety 143a, fluorihiilivety 152 tai fluorihiilivety 152a tai fluorihiilivetyjen seos.

14

(57) Tiivistelmä:

5 Keksintö koskee jäähdytysaineseoksia, jotka sisältävät jäähdytysaineen, joka käsittää  
fluorihiiilivedyn, sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteripohjaisen voiteluaineen. Keksinnön  
mukaan polyoliesteripohjainen voiteluaine käsittää diolin, jonka 2-hiilessä ei ole vetyä tai  
jonka 2-hiilessä oleva vety on vahvasti steerisesti estynyt, jolloin dioli on esteröitynyt yksi-  
ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen seoksen kanssa. Etenkin dioli on neopentyyligly-  
koli, 2-etyyli-1,3-heksendioli tai 1,4-dimetyli-sykloheksaani. Jäähdytysseoksissa käyte-  
10 tyillä kompleksiestereillä on hyvät voiteluaineominaisuudet ja hyvä liukoisuus HFC-yh-  
disteisiin.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**